

Caracterização da Zeólita NH₄-Y e sua Utilização na Adsorção de Bário de Soluções Sintéticas Multielementares de Água Produzida

C. D. A. S. Barbosa¹; C. A. B. Garcia¹; A. C. S. Andrade¹; A. M. Garrido Pedrosa¹; D. F. Vasconcelos²; D. N. Souza²

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil

²Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil

cintyadangeles@hotmail.com

(Recebido em 30 de março de 2011; aceito em 25 de abril de 2011)

A adsorção nos últimos tempos passou a ser utilizada como uma operação unitária importante, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável no tratamento de efluentes. Diante do exposto, o objetivo principal deste trabalho é estudar o potencial da utilização de zeólita NH₄-Y como adsorvente de bário proveniente da água produzida. Os resultados obtidos evidenciaram que a água produzida dos campos onshore de Siririzinho/SE, é salina e contém elevadas concentrações de íons potássio, sódio, cálcio e magnésio, sulfato. O seu pH esteve próximo da neutralidade. Foi observado também a presença dos cátions bário e estrôncio em concentrações razoavelmente elevadas. De forma geral, observou-se nos espectros de infravermelho da zeólita NH₄ - Y as bandas mais predominantes ocorreram nas faixas de 1250 a 950 cm⁻¹ e 790 a 650 cm⁻¹. Através dos difratogramas da zeólita NH₄ - Y pode-se observar que a amostra é formada por um material com estrutura do tipo faujasita com alto grau de pureza. A curva termogravimétrica da zeólita NH₄ - Y apresentou três principais etapas de decomposição, sendo que a porcentagem residual do material zeolítico foi de 72,5%. Através dos resultados de competição iônica, pode-se perceber que a presença de outros íons diferentes do bário na água produzida afeta consideravelmente sua capacidade de adsorção, principalmente a presença de sódio.

Palavras-chave: Adsorção, bário, competição, água produzida, Zeólita NH₄ - Y

Adsorption is now being utilized as an important unit operation, presenting itself as an important and economically viable alternative on the treatment of aqueous effluents. Given the above, the main objective is to study the potential use of zeolite NH₄-Y adsorbent as barium from water produced. The results showed that the produced water from onshore fields Siririzinho / SE is saline and contains high concentrations of potassium, sodium, calcium, magnesium and sulphate. Its pH was near neutrality. We also observed the presence of barium and strontium cations in fairly high concentrations. Overall, it was observed in the infrared spectra of zeolite NH₄ - Y bands were more prevalent in the bands 1250 to 950 cm⁻¹ and 790 to 650 cm⁻¹. Through the diffraction patterns of zeolite NH₄ - Y can be seen that the sample consists of material with a faujasite-type structure with a high degree of purity. The thermogravimetric curve of zeolite NH₄ - Y showed three main stages of decomposition, and the percentage of residual material zeolite was 72.5%. Through the results of ion competition, we can see that the presence of other ions of different barium in produced water considerably affects its adsorption capacity.

Keywords: Adsorption, Barium, competition, water produced, Zeolite NH₄ - Y

1. INTRODUÇÃO

A poluição aquática é sem dúvida um dos maiores problemas ambientais enfrentados pela sociedade moderna, ocasionando o desequilíbrio ambiental e sérios perigos à saúde. Existem várias substâncias tóxicas cuja presença na água, acima de certas concentrações, pode causar danos aos ciclos biológicos normais [1-3]. Entre estas, destacam-se pela sua importância, os compostos de metais pesados. Pelo menos 20 dessas substâncias têm potenciais tóxicos ainda não revelados, e metade destes são emitidos no ambiente em quantidades elevadas, ocasionando sérios riscos para saúde humana [4].

Durante a exploração e produção de petróleo de jazidas em terra (onshore) ou no mar (offshore), uma quantidade significativa de água é concomitantemente gerada, denominada água produzida, a qual representa a maior corrente de resíduos na produção de petróleo [5-8]. A água produzida apresenta vários constituintes solúveis, além de uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos. Dentre as substâncias inorgânicas existentes, estão os metais pesados, sendo encontrado com maior frequência, o bário, cálcio, estrôncio e ferro [8, 9, 10].

Em poços maduros, há uma queda de pressão no poço produtor, fazendo com que não haja de forma eficiente e espontânea o jorrimento de petróleo, desse modo, normalmente injeta-se água, para aumentar a pressão e, por consequência, a produção de petróleo. Na exploração em terra, faz-se geralmente o uso da própria água produzida para esse procedimento. Todavia, a água injetada, muitas vezes é rica em íons sulfato que, em contato com os íons bário e estrôncio presentes na água de formação, forma-se precipitados de baixa solubilidade, denominado de incrustação. Elas podem reduzir substancialmente a produção de petróleo e causar enormes prejuízos ao processo extrativo [10-12].

Os tratamentos convencionais para remoção de metais pesados envolvem processos físicos, químicos e biológicos, e fundamentam-se, basicamente, em: precipitação química, coagulação, troca iônica e osmose reversa [13-16]. Todavia, a maioria destes processos apresenta algumas desvantagens, tais como: baixa eficiência para grandes volumes de efluentes contendo os metais, não satisfazendo as exigências ambientais, além de muitos deles apresentar custos elevados [17, 18]. O emprego de técnicas adsorptivas tem sido amplamente utilizado e caracteriza-se por ser um processo de tratamento promissor na remoção de metais de efluentes, além de apresentar a possibilidade de utilização de materiais alternativos de baixo custo e alta eficiência como as zeólitas [19].

As zeólitas são aluminosilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) unidos pelos vértices através de átomos de oxigênio [20-22]. Devido à capacidade de troca iônica das zeólitas, esses minerais têm sido amplamente utilizados no tratamento de efluentes [23] industriais, domésticos [24], água subterrânea [25], drenagem ácida de minerações [26] e solos contaminados [27]. Desse modo o objetivo do presente trabalho é caracterizar e utilizar a zeólita $\text{NH}_4 - \text{Y}$ na adsorção de bário de soluções sintéticas multielementares de água produzida.

2. MATERIAIS E METODOLOGIA

2.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes e soluções utilizados nesse trabalho foram todos de grau analítico. Para a calibração do aparelho de absorção atômica foi utilizado uma solução padrão de bário e estrôncio 1000mg/L (MERCK), e para os ensaios de adsorção foram preparadas soluções desse metal utilizando o cloreto de bário (MERCK). Para o ajuste do pH foram utilizadas soluções de 0,1 mol/L e 1 mol/L de NaOH (SYNTH) e HCl (MERCK).

2.2. MATERIAL ADSORVENTE

2.2.1. OBTENÇÃO DA ZEÓLITA $\text{NH}_4 - \text{Y}$

A Zeólita NaY (FAU) foi sintetizada pelo método hidrotérmico na presença de água como solvente. Ela foi submetida ao processo de troca iônica, onde os cátions de sódio (Na^+) para compensar as cargas da estrutura foram substituídos por íons de amônio (NH_4^+), a partir de uma solução aquosa de cloreto de amônio 1molL^{-1} (Merck), conforme procedimento descrito em Pedrosa et al, 2006 [28].

2.2.2. CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA $\text{NH}_4 - \text{Y}$ POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

A análise foi conduzida com o auxílio de um espectrofotômetro VARIAN 640 IR Spectrophotometer com um sistema ATR acoplado (36x36 resolução 4cm^{-1} , faixa ($4000\text{-}500\text{cm}^{-1}$)).

2.2.3. ANÁLISE TÉRMICA DA ZEÓLITA $\text{NH}_4 - \text{Y}$

As medidas de análise termogravimétrica foram realizadas em um TGA-DTA, TA Instruments, modelo SDT 2960, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob fluxo de N_2 ($10\text{mL}/\text{min}$). As medidas foram feitas em porta amostras de alumina e foram utilizadas em média 8 mg de amostra.

2.2.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) DA ZEÓLITA $\text{NH}_4 - \text{Y}$

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro da Rigaku Ultima Plus RINT 2000/PC, à temperatura ambiente, no modo varredura contínua, $2^\circ/\text{min}$, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) num intervalo de 2θ de 5° a 45° .

2.2.5. DESCRIÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA

A água produzida utilizada nos experimentos é proveniente dos poços em operação de Siririzinho (Siriri-SE), as amostras foram coletadas em frascos de polietileno e conservadas em temperaturas de $4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Uma vez no laboratório, foi acidificada com HNO_3 ($\text{pH} < 2$) e conservada sobre refrigeração até o instante de análise.

2.2.6. ADSORÇÃO COMPETITIVA DE BÁRIO PELA ZEÓLITA $\text{NH}_4 - \text{Y}$

Considerada a composição média da água produzida empregada neste trabalho, foram realizados alguns ensaios com águas sintéticas contendo os principais cátions numa concentração próxima àquela encontrada na amostra. A meta é melhor precisar o grau de interferência desses cátions na adsorção preferencial do íon bário pelos materiais adsorventes: NaCl ($\sim 20.000 \text{ mg/L Na}^+$); KCl ($\sim 400 \text{ mg/L K}^+$); MgCl_2 ($\sim 500 \text{ mg/L Mg}^{2+}$). Quando da adição de BaCl_2 , a concentração de bário foi ajustada a $\sim 30 \text{ mg/L}$. Estes testes foram efetuados à temperatura ambiente sob agitação constante (150rpm), utilizando 50mg da zeólita $\text{NH}_4 - \text{Y}$ e 50mL das soluções num tempo de 660 min .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA DOS CAMPOS ONSHORE DE SIRIRIZINHO

Essa etapa do projeto foi realizada a fim de caracterizar melhor o efluente de estudo, quais suas características quanto à sua composição (ânions e cátions) e alguns parâmetros físico-químicos (pH , sólidos totais e condutividade). As coletas e análises foram realizadas em 2009, fornecendo uma visão prévia das reais condições futuramente encontradas quanto ao tratamento da mesma em se tratando particularmente da presença de metais, em específico o bário.

A tabela 01 apresenta a composição de algumas espécies inorgânicas obtidas neste estudo e a comparação em relação à água produzida de outras regiões do país e do mundo. A partir dos dados, pode-se perceber que para grande parte dos elementos há uma semelhança de composição mais acentuada entre as áreas de produção de Sergipe [29, 30]. Apenas os valores de cálcio, lítio e cobre estiveram próximos daqueles encontrados por LIMA et al (2008) [31], e em relação aos valores encontrados por Macedo (2009) [32] apenas o cálcio esteve próximo do valor encontrado neste trabalho.

Já em relação aos parâmetros físico-químico pode-se evidenciar que a água analisada apresenta pH médio de 6,8, estando no intervalo estabelecido pelo CONAMA (5,0-9,0) [33].

Tabela 01: Concentração média^(1, 2 e 3) e valores mínimos e máximos⁽⁴⁾ de espécies inorgânicas em águas produzidas encontradas nesse trabalho e de diversas regiões do mundo e do Brasil.

Metal	Este Trabalho	(1)	(2)	(3)	(4)
Ba ²⁺	35,0	85	1690	2,83	<0,1-85
Sr ²⁺	30,5	150	ND*	33,45	25 - 846
Cu ²⁺	0,10	0,25	ND*	ND*	<0,01 - 0,2
Zn ²⁺	0,02	0,40	ND*	ND*	<0,01 – 2,42
Ni ²⁺	0,06	0,20	2,1	ND*	<0,01 - 0,04
Li ⁺	1,23	1,60	ND*	ND*	ND*
Mn ²⁺	0,15	1,80	ND*	ND*	0,6 – 20,5
Ca ²⁺	1000	1150	1120	1040,60	1.318 – 17.808
Mg ²⁺	900	520	188	850,08	459 – 1.440
K ⁺	400	281	116	862,05	245 - 1.149
Na ⁺	50000	19410	ND*	40.858,60	13000 - 60348
Cl ⁻	70000	29830	87750	82082,10	17.240 - 86.214
SO ₄ ²⁻	259,0	6,00	ND*	181,80	5 -227

*ND – Não Determinado

(1) [31]

(2) [32]

(3) [29]

(4) [30]

Os valores de sólidos suspensos obtidos foram em média de 1520 mgL⁻¹, não podendo ser comparados com o CONAMA já que não é definido pelo órgão, sendo superior ao valor encontrado por VIEIRA et al (2003) o qual foi de 18.112 mgL⁻¹ [33, 34]. A condutividade obtida foi em média 40,8 ms/cm⁻¹, o qual este acima daquele encontrado por LIMA et al (2008) [31].

3.2. CARACTERIZAÇÕES DO ADSORVENTE

3.2.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Para confirmar os principais grupos característicos da zeólita NH₄ - Y foi obtido o espectro de absorção na região do infravermelho da zeólita estudada (figura 02).

Devido à semelhança estrutural das zeólitas (presença do tetraedro - TO₄), algumas características comuns são observadas nos espectros, que inclui o estiramento assimétrico e simétrico, vibrações duplas do anel, modos de deformação angular T-O e possivelmente modos de abertura do poro [35]. As bandas mais predominantes ocorreram nas faixas de 1250 a 950 cm⁻¹ e 790 a 650 cm⁻¹, indicando o modo de estiramento assimétrico (←OTO←) e o modo de estiramento simétrico (←OTO←), respectivamente [36].

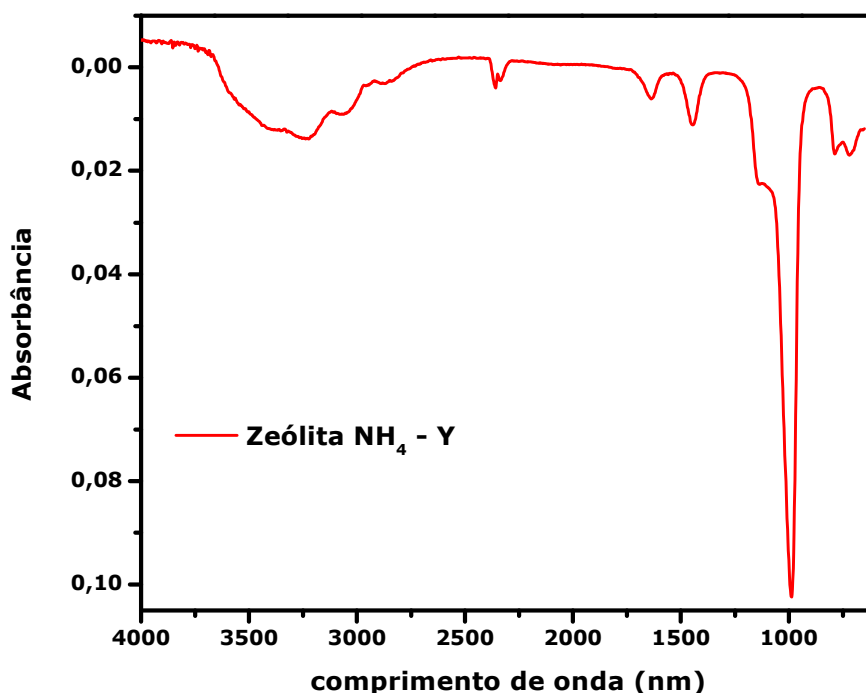


Figura 02: Espectro FTIR da zeólita NH_4 - Y antes e depois da adsorção de bário.

A vibração em 3600 cm^{-1} pode ser atribuída à combinação de vibrações simétricas e antissimétricas do OH da molécula de água ou pode ser devido a vibrações de moléculas de água localizadas em duas posições diferentes na cavidade da zeólita [37]. Nestas, as moléculas de água estão associadas com os cátions e com algum hidrogênio da hidroxila ligado aos íons de oxigênio da estrutura da zeólita [37].

Em 1630 cm^{-1} pode-se sugerir à interação do OH com o oxigênio da estrutura zeolítica. O pico em 994 cm^{-1} pode ser atribuído ao modo de estiramento assimétrico T-O das vibrações internas dos tetraedros TO_4 ($\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$) da estrutura da zeólita [35]. As bandas centradas em 780 e 1110 cm^{-1} estão associados as vibração da ligação Si-O [38].

3.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) DA ZEÓLITA NH_4 - Y

O espectro de difração da zeólita NH_4 - Y pura e impregnada com bário é mostrado na figura 03, onde a intensidade das fases, em contagens por segundo (CPS) é dada em função do ângulo de difração, 2θ na faixa de 5 a 45° .

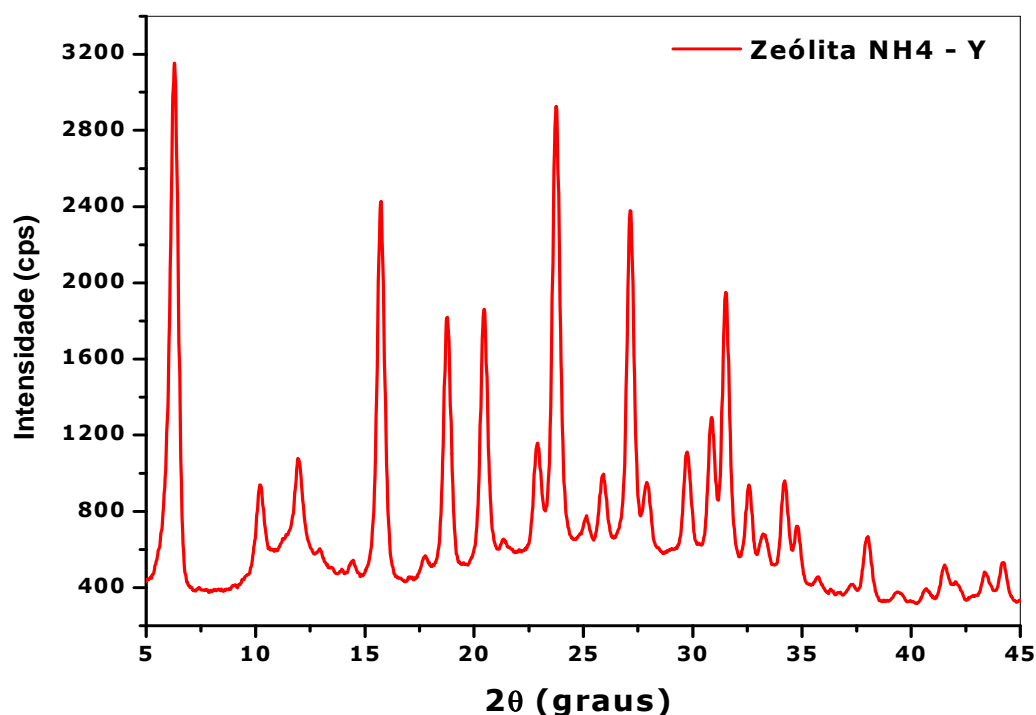


Figura 03: DRX na região 2θ (5° a 45°) da zeólita $\text{NH}_4 - \text{Y}$.

Neste difratograma podem ser vistos os principais picos em $2\theta = 6,24^\circ$; $10,05^\circ$; $15,61^\circ$; $18,24^\circ$; $20,40^\circ$; $23,72^\circ$; $27,10^\circ$; $31,26^\circ$. Estes picos foram comparados com dados da literatura e com uma ficha padrão do banco de dados JCPDS (nº 73-2310), pode-se observar que a amostra é formada por um material com estrutura do tipo faujasita com alto grau de pureza. Estes picos de difração correspondem aos respectivos planos (111), (220), (311), (333), (511), (440), (533), (642) e (751), estas características também foram encontradas em alguns trabalhos na literatura [39-41].

Os difratogramas não apresentaram diferenças notórias quanto a constituição dos principais picos característicos sugerindo que houve uma boa distribuição do íon bário no interior da estrutura zeolítica [42].

3.2.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA ZEÓLITA $\text{NH}_4 - \text{Y}$

A análise termogravimétrica permite a determinação da perda ou ganho de massa da amostra em função da temperatura. A decomposição térmica da zeólita $\text{NH}_4 - \text{Y}$ contendo íons amônio provoca a liberação de amônia, formando prótons residuais, que por sua vez passam a atuar como cátions de compensação da estrutura.

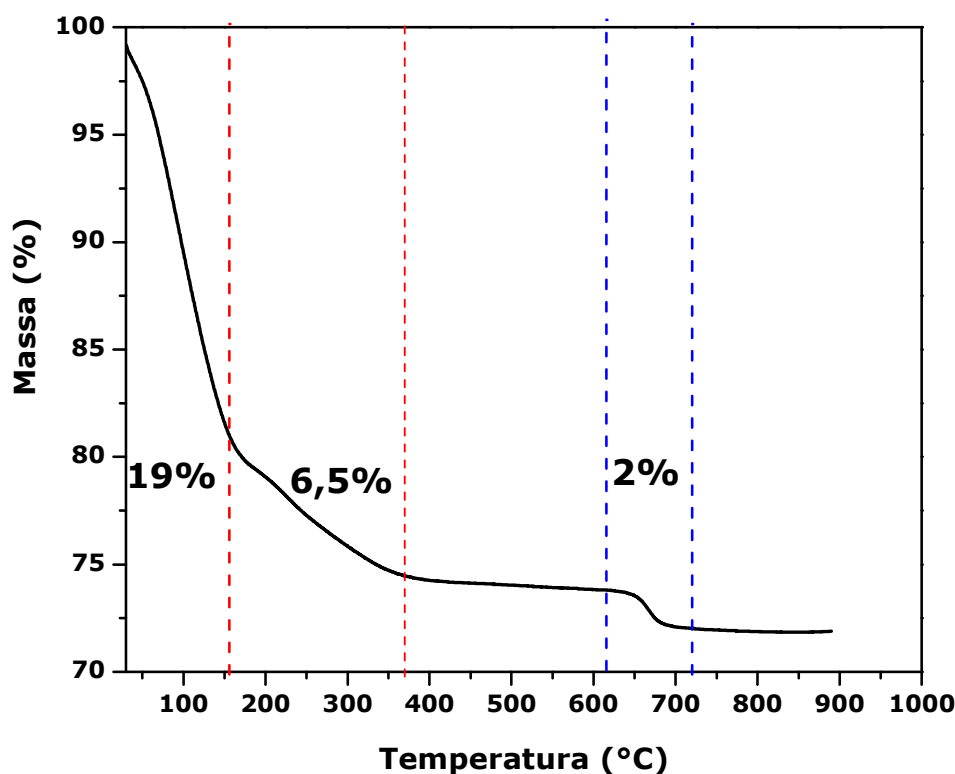


Figura 04: Curva de TG da zeólita NH₄ - Y.

A medição do grau de perda de íons amônio da estrutura em função da temperatura pode fornecer informações sobre os sítios energéticos onde os íons amônio estão localizados [43].

A curva termogravimétrica da zeólita NH₄ - Y figura 04, apresentou três principais etapas de decomposição, na qual se podem observar as seguintes inflexões: até aproximadamente 180°C, ocorreu uma perda de massa de 19%, correspondente a desidratação da zeólita, e até cerca de 360°C relacionada à perda de água coordenada e decomposição do íon amônio, e acima de 600°C uma leve decréscimo de massa, cerca de 2%, relacionada à desidroxilação [44]. Portanto, a perda de massa total apresentada pela amostra foi de 27,5%. A porcentagem residual do material zeolítico foi de 72,5%. Esta por sua vez, foi muito próxima da encontrada em outros materiais a base da zeólita NH₄ - Y [39].

3.3. COMPETIÇÃO DOS ÍONS PRESENTES EM SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE ÁGUA PRODUZIDA

A avaliação preliminar da competição entre os principais íons presentes na água produzida é de grande relevância, uma vez que nos permite analisar quais os possíveis pré-tratamento do efluente e/ou modificação do material adsorvente. Ao utilizar adsorventes que funcionam como trocador iônico é importante observar a preferência pela ocupação dos sítios de compensação, já que a presença de vários íons diferentes do bário pode reduzir a sua capacidade de adsorção, e desse modo influenciar no custo do processo. Várias sequências de seletividade pelos sítios de adsorção de zeólitas foram relatados na literatura [45-48].

O processo de troca iônica nas zeólitas é influenciado por diversos fatores, tais como a concentração e a natureza dos cátions e dos ânions, do valor do pH e da estrutura cristalina da zeólita [49]. Devido a todas essas características quanto aos fatores que influenciam no processo de troca iônica das zeólitas, a de se considerar também, que a adsorção de metais pesados por

elas depende principalmente de suas propriedades particulares. Neste contexto, a identificação das principais fases das zeólitas, os sítios ativos envolvidos no processo de adsorção do metal, aparecem como ponto crucial para explicar a natureza dos mecanismos da interação entre o metal e o adsorvente [50].

Através dos resultados expressos na tabela 02, pode-se perceber que a presença de outros íons diferentes do bário na água produzida afeta consideravelmente sua capacidade de adsorção, sendo esta mais influenciada pelo sódio devido entre outros fatores, pela sua elevada concentração nas amostras. De outro modo, a influência do íon potássio sobre a adsorção do bário é muito pequena.

Tabela 02: Eficiência média da adsorção de bário de várias águas sintéticas.

Água Sintética	q (mg/g) Capacidade de Adsorção de Bário
	Zeólita NH₄ - Y
BaCl₂	55,56
BaCl₂ + NaCl	0,625
BaCl₂ + KCl	54,75
BaCl₂ + CaCl₂	28,06

A zeólita utilizada neste trabalho passou primeiramente por um processo de troca catiônica entre os íons sódio e amônio. A troca dos cátions sódio por amônio restringe-se às supercavidades, pois a abertura das cavidades sodalita e os prismas hexagonais impedem a troca iônica no interior dessas cavidades. Além disso, quando os cátions são volumosos, como é o caso dos cátions amônio aqui estudado, a troca iônica também é limitada pela curta distância entre sítios trocáveis vizinhos, dificultando a acomodação dos cátions [51].

Essa explanação nos ajuda a entender e sugerir que a troca dos íons amônio pelo bário ocorre preferencialmente também nas supercavidades. Desse modo, ao testarmos a adsorção de bário frente a outros íons, podemos entender que não só o sódio influencia mais nesse processo, por causa da sua concentração elevada, mas também pelo fato do seu raio iônico ser pequeno em relação ao bário, podendo ocupar mais sítios trocáveis na estrutura da zeólita.

Em se tratando de adsorção de soluções multielementares em zeólitas, deve-se levar em consideração também a energia de hidratação dos íons presentes. Assim, quanto menor for a energia de hidratação dos íons, maior é a preferência pelos sítios de troca disponíveis nas estruturas das zeólitas. Se possuírem energia menor, os mesmos têm que estar em menor concentração [52].

4. CONCLUSÕES

Neste estudo realizaram-se testes de adsorção de bário de soluções aquosas utilizando como material adsorvente a zeólita NH₄ – Y. Os resultados obtidos evidenciaram que a água produzida dos campos onshore de siririzinho/SE, contém elevadas concentrações de íons cloreto (Cl⁻), classificando-a como água salina; elevada concentração de íons potássio, sódio, cálcio e magnésio, sendo esses dois últimos responsáveis pela elevada dureza desta água e a proximidade da neutralidade, visto que o pH foi próximo de 7. Outro íon de destaque e que possuiu elevada concentração foi o sulfato (SO₄²⁻), este ânion na presença dos cátions bário e estrôncio que se encontra em concentrações razoavelmente elevadas neste trabalho podem interagir formando incrustações. De forma geral, observou-se nos espectros de infravermelho da zeólita NH₄ – Y bandas mais predominantes nas faixas de 1250 a 950 cm⁻¹ e 790 a 650 cm⁻¹, indicando o modo de estiramento assimétrico (←OTO←) e o modo de estiramento simétrico (←OTO←), respectivamente. Através dos difratogramas da zeólita NH₄ – Y pode-se observar que a amostra é formada por um material com estrutura do tipo faujasita com alto grau de pureza. A curva termogravimétrica da zeólita NH₄ – Y apresentou três principais etapas de decomposição, sendo que a porcentagem residual do material zeolítico foi de 72,5%. Através

dos resultados de competição iônica, pode-se perceber que a presença de outros íons diferentes do bário na água produzida sintética afeta consideravelmente sua capacidade de adsorção.

1. RAHMANI, A.; MOUSAVI, H. Z.; FAZLI, M., Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. **Desalination**. V. 253, p. 94–100, 2010.
2. DEMIRBAS, A., Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**. V.157, p. 220–229, 2008.
3. GURGEL, L. V. A.; GIL, L. F., Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated twice-mercerized sugarcane bagasse functionalized with triethylenetetramine. **Water Research**. V. 43, p. 4479 – 4488, 2009.
4. PINO, G. A. H.; Biossorção de metais pesados utilizando pó de casca de coco verde (*coco nucifera*). Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia de Materiais e Metalurgia, PUC-Rio. **Dissertação de Mestrado**. Rio de Janeiro, 2005.
5. FARMEN, E.; HARMAN, C.; HYLLAND, K.; TOLLEFSEN, K. E. Produced water extracts from North Sea oil production platforms result in cellular oxidative stress in a rainbow trout in vitro bioassay. **Marine Pollution Bulletin**. V.60, p.1092–1098, 2010.
6. SILVA, R. R.; Água produzida na extração de petróleo. **Trabalho de conclusão de curso**. Universidade Federal da Bahia. Departamento de Hidráulica e Saneamento, Salvador, 1998.
7. CHA, Z.; LIN, CF.; CHENG, CJ.; HONG, P. K. A. Removal of oil and oil sheen from produced water by pressure-assisted ozonation and sand filtration. **Chemosphere**. V. 78, p. 583–590, 2010.
8. HANSEN, B.R., DAVIES, S.R.H. Review of potential technologies for the removal of dissolved components from produced water. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**. London, V. 72, p. 176-188. 1994.
9. SINGH, R. Oil and gas: Produced water treatment for beneficial uses. **Filtration & Separation**. V. 47, p. 20-23, 2010.
10. OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K. Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar. **Boletim Técnico Petrobrás**. Rio de Janeiro. V. 43, p. 129-136, 2000.
11. MATTA, L. S. E.; GODOY, J. M.; REIS, M. S. D.; PINTO, R. S. M. Avaliação dos problemas radiológicos devido aos radionuclídeos naturais em unidades de exploração e produção de petróleo. In: V REGIONAL CONGRESS ON RADIATION PROTECTION AND SAFETY, Recife, 2001.
12. VEGUERIA, J. S. F.; GODOY, J. M.; MIEKELEY, N. Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced Waters from the Bacia de Campos oil-field offshore platforms, Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**. V. 62, p. 29-38, 2002.
13. FAROOQ, U.; KOZINSKI, J. A.; KHAN, M. A.; ATHAR, M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. **Bioresource Technology**, v.101, p. 5043–5053, 2010.
14. MARDER, L.; SULZBACH, G. O.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z. Removal of cadmium and cyanide from aqueous solutions through electrodialysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 610-615, 2003.
15. WENG, C. H.; HUANG, C. P., Treatment of metal industrial wastewater by fly ash and cement fixation, **Journal of Environmental Engineerin**, v. 120, p. 1470–1487, 1994.
16. BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 1 -18, 2004.
17. FRANCISCHETTI, J. Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Através da Filtração Adsorptiva. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.
18. CARMONA, M. E. R., SILVA, M. A. P da, LEITE, S. G. F., Biosorption of Chromium using Factorial Experimental Design. **Process Biochemistry**, v.40, p. 779-788, 2005.
19. RAMALHO, A. M. Z.; , MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; SILVA, D. R. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using a DSA-type anode at different flow rates. **Fuel**, v. 89, p. 531–534, 2010.
20. FRANCO, A. P. Caracterização estrutural e adsorção de íons metálicos por carboximetilcelulose e quitosana in natura e impregnada com zeólita. **Dissertação de Doutorado**, Universidade Federal do Paraná, 2009.
21. FUNGARO. D. A. e IZIDORO, J. C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Química Nova**, v. 29, p. 735-740, 2006.
22. NIBOUA, D.; MEKATELA, H.; AMOKRANEA, S.; BARKATB, M.; TRARI, M. Adsorption of Zn²⁺ ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**. p. 637–646, 2010.

23. DABROWSKI, A.; HUBICKI, Z.; PODKOSCIELNY, P.; ROBENS, E. Selective removal of heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange methods. **Chemosphere**. p. 91-106, 2004.
24. KALLO, D. Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment. In: D.L. BISH; D.W. MING (ed.). **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 45, p. 519-550 2001.
25. ABADZIC, S.D.; RYAN, J.N. Particle release and permeability reduction in a natural zeolite (clinoptilolite) and sand porous medium. **Environmental Science Technology**. p. 4502-4508, 2001.
26. RIOS, C.A.; WILLIAMS, C.D.; ROBERTS, C.L. Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, p. 23-35, 2008.
27. GARAU, G.; CASTALDI, P.; SANTONA, L.; DEIANA, P.; MELIS, P. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil. **Geoderma**. V. 142, p. 47-57, 2007.
28. PEDROSA, A. M. G; SOUZA, M. J. B. ; MELO, D. M. A. ; ARAUJO, A. S. . Cobalt and nickel supported synthesis, characterization and catalytic properties. **Materials Research Bulletin** , v. 41, p. 1105-1111, 2006.
29. SOUZA, E. D. Análise de corrosão por meio de perda de massa e espessura em aços pela ação da água produzida de poços petrolíferos. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Tiradentes, Aracaju, 2010.
30. GOMES, E. A. Tratamento de água produzida de petróleo por eletroflotação e processo fenton. Programa de pós-graduação em engenharia de processos. **Dissertação de Mestrado**. Aracaju, 2009.
31. DE LIMA, R. M. G.; WILDHAGEN, G. R. S.; DA CUNHA, J. W. S. D. Remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas offshore por adsorção em clinoptilolita. **Química Nova**. V. 31, n.5, p. 1237-1242, 2008.
32. MACEDO, V. A. P. Tratamento de água de produção de petróleo através de membranas e processos oxidativos avançados. **Dissertação de Mestrado**. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
33. <http://www.mma.gov.br/port/conama>. Acessado em maio de 2010.
34. VIEIRA, D. S.; CAMMAROTA, M. C.; CAMPORESE, E. F. S. Redução de contaminantes presentes na água de produção de petróleo. **2º Congresso Brasileiro de P&G em Petróleo & Gás**, 2003.
35. OJHA, K.; PRADHAN, N. C.; SAMANTA, A. N. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. **Bulletin Materials Science**. v. 27, p. 555-564, 2004.
36. AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I.A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. **Biochemical Engineering Journal**. v.36, p.174–18, 2007.
37. HUNGER, J.; BETA, I. A.; BOLHLIG, H.; LING, C.; JOBIC, H.; HUNGER, B.; Adsorption structures of water in NaX studied by DRIFT spectroscopy and neutron powder diffraction . **Journal of Physical Chemistry B**. v. 110, p. 342- 353, 2006.
38. PAPROCKI, A. Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de Drenagem ácida de mina. **Dissertação de Mestrado**. Porto Alegre, 2009.
39. SU, F.; ZHAO, X. S.; LV, L.; ZHOU, Z. Synthesis and characterization of microporous carbons template by ammonium-form zeolite Y. **Carbon**. v.42, p.2821–2831, 2004
40. KYOTANI, T.; MA, Z.; TOMITA, A. Template synthesis of novel porous carbons using various types of zeolites. **Carbon**. v. 41, p.1451–1459, 2003.
41. KYOTANI, T.; NAGAI, T.; INOUE, S.; TOMITA, A. Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite nanochannels. **Chem Mater**, v. 9, p.609, 1997.
42. OLIVEIRA, A. M.; PERGHER, S. B. C.; BAIBICH, C. C. M. I. M. Decomposição do no sobre cu suportado em zeólitas. **Química Nova**, v. 27, p. 226-230, 2004.
43. CHOUDHARY, V. R.; PATASKAR, S. G. Stepwise thermal deammoniation of NH₄-Y and NH₄-ZSM-5 zeolites. **Materials chemistry and physics**, v.13, p. 587 – 592, 1985.
44. ALMEIDA, K. A.; MARTINS, L.; CARDOSO, D. Preparação e propriedades de zeólitas faujasita contendo cátions amônio. **Química Nova**. v. 33, n°. 5, p. 1077-1081, 2010.
45. OUKI, S. H.; KAVANNAGH, M. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. **Waste Management & Research**. v.15, p.383–394, 1997.
46. INGLEZAKIS, V. J.; LOIZIDOU, M. D.; GRIGOROPOULOU, H. P. Ion exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, and Cr³⁺ on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 261, p. 49–54, 2003.
47. INGLEZAKIS, V. J.; GRIGOROPOULOU, H. P., Applicability of simplified models for the estimation of ion exchange diffusion coefficients in zeolites. **Journal of Colloid and Interface Science** , v. 234, p. 434–441, 2003.

48. WANG, Y. F.; LIN, F.; PANG, W. Q.; Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite. **Journal of Hazardous Materials**. v. 142, p. 160–164, 2007.
49. SPRYNSKY, M.; BUSZEWSKI, B.; TERZYK, A.P.; NAMIEŚNIK, J. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 304, p. 21–28, 2006.
50. CASTALDI, P.; SANTONA, L.; ENZO, S.; MELIS, P. Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} cations. **Journal of Hazardous Materials**. v. 156, p. 428–434, 2008.
51. HUI, K. S.; CHAO, C. Y. H.; KOT, S. C.; Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 127, p. 89–101, 2005.
52. FAGHIHIAN, H.; GHANNADI MARAGEH, M.; KAZEMIAN, H. The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} from municipal wastewater. **Applied Radiation and Isotopes**. v. 50, p. 655–660, 1999.